

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-2758

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月7日

C 23 C 2/26  
B 32 B 15/08  
C 23 C 2/06  
28/00

G 8116-4K  
7148-4F  
8116-4K  
A 6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 プレス成形性及び塗装耐食性に優れた溶融系合金亜鉛めっき鋼板の製造方法

⑯ 特 願 平2-102310

⑰ 出 願 平2(1990)4月18日

⑱ 発 明 者 堀 田 孝 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

⑲ 発 明 者 野 本 徹 也 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

プレス成形性及び塗装耐食性に優れた溶融系合金亜鉛めっき鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 85～600℃の溶融系合金亜鉛めっき鋼板表面に不活性皮膜成分含有水溶液を塗布することを特徴とする、プレス成形性及び塗装耐食性に優れた溶融系合金亜鉛めっき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプレス成形性及び耐食性に優れた溶融系合金亜鉛めっき鋼板の製造法に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

亜鉛めっき鋼板は、一般に溶融めっき法または電気めっき法などにより工業的に製造されている。溶融系合金亜鉛めっき鋼板は、純亜鉛系

の溶融亜鉛めっき鋼板に比べて、プレス成形性に優れていることから、自動車を中心に広く耐食性鋼板として利用されている。しかしながら、プレス成形性は冷延鋼板に比べて劣る欠点がある。亜鉛めっき鋼板のプレス成形性不良の原因の一つは、めっき層表面の褶動性が劣ること、およびプレス成形品の量産過程において、褶動性が次第に悪化し生産性を大きく阻害する原因になっている。

亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を向上させる方法としては、例えば、特開昭60-63394号のごとく、めっき鋼板の表面に不活性皮膜を付与することによりスポット溶接性およびプレス加工時の型かじり性が改善されること、不活性皮膜として、Ti、Al、Ni、Fe、Si、Mnなどの無機塩類があり、中でもりん酸塩が効果的であり、その皮膜形成法について浸漬法、スプレー法、ロール絞り法があり薬液処理後、水洗ー乾燥し、乾燥条件として100～450℃での皮膜焼付が有効であることが開示されている。

しかしながらこのような方法により形成された不活性皮膜の密着性は十分とはいえず、複雑な形状をしたプレス成形性において十分に機能しないことから、これらの皮膜の密着性に優れた製造法に対する要求が高い状況にある。

本発明は、このような問題点を有利に解決するためになされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の特徴とするところは、65～800℃の熔融系合金亜鉛めっき鋼板表面に不活性皮膜成分含有水溶液を塗布することを特徴とする、熔融系合金亜鉛めっき鋼板の製造法である。

本発明の対象とする熔融系合金亜鉛めっき鋼板とは、熔融合金亜鉛めっきあるいは熔融亜鉛めっき後合金化処理によりめっき層中の合金成分比率が3～20%となる各種の熔融系の合金亜鉛めっき鋼板である。例えば、合金成分としてFe、Al、Mn、Mg、Niなどがある。

本発明の対象とする不活性皮膜とは、プレス成形性時の撓動性を改善し、さらにプレス成形

後の塗装耐食性において良好な性能をもたらす皮膜であり、逆に、これらの作用が不十分である場合は活性皮膜となっている。

不活性皮膜としては、Ti、Al、Ni、Fe、Si、Mn、Co、W、Mo、Ca、B、Be、Zn等の元素からなる無機塩類が効果的で、上述元素のなかから一種または二種以上の元素からなる炭酸類、リン酸類、ホウ酸類、硝酸類、硫酸類、塩化物類、水酸化物類、塩化物類（以下金属塩類と総称する）などが効果的である。プレス成形品が塗装される場合においては、塗装適合性からリン酸類が最も望ましい皮膜となる。

上記各元素に関する各種金属塩類の中から一種または二種以上を含有水溶液またはコロイド状溶液、もしくはスラリー状分散溶液等の水溶液としてめっき層表面に塗布すればよい。塗布するときの亜鉛めっき鋼板の板温として800～85℃が密着性の良い不活性皮膜を得る条件となる。板温はできるだけ高温が望ましいが800℃超の領域では、緻密性に乏しい皮膜となる。そ

のため、プレス成形の撓動過程において皮膜の部分的破壊を生じて、この破壊物が撓動性を阻害し型かじりの原因になる。このような皮膜においては、その後の塗装耐食性の改善効果も期待できない。一方、板温が85℃未満の領域では、そのメカニズムは明らかではないが、皮膜の密着性が悪くなる。そのため、プレス成形時の撓動抵抗で皮膜は容易に剝離し、撓動性の改善が得られない。従って、このような皮膜においては、当然、塗装耐食性の改善効果は期待できない。又理由は明らかでないが、上記のごとき不活性皮膜成分含有水溶液を塗布した後加熱しても好結果は得られない。

上記板温が確保される条件において、塗布量としては1～1000g/m<sup>2</sup>の範囲が撓動性改善に有効である。1000g/m<sup>2</sup>超の厚い皮膜は、皮膜抵抗が高くなり過ぎて、不利である。また、1g/m<sup>2</sup>未満の薄い皮膜は、熔融系合金亜鉛めっき鋼板の表面粗度(Ra) 0.3～1.8μmの領域においては、皮膜の被覆性を確保することが難しいた

め、撓動性および耐食性品質を安定させることが困難となる。即ち第2図（実施例1）と第3図（比較例4）からも明らかなごとく、本発明方法によるめっき鋼板は、撓動性の向上が顕著である。

皮膜形成の具体的な方法としては、連続熔融系合金亜鉛めっき鋼板において、例えば、熔融合金亜鉛めっきの場合は、めっき後の板温が高温の状態において、また、合金化熔融亜鉛めっきの場合は、合金化炉を出た後の高温域において、前記した薬剤をめっき層表面に塗布すれば良い。塗布方法としては、従来知られた方法でよく、薬剤の特性や処理する板温に応じて、浸漬法、ロール絞り法およびスプレー法などの選択が可能である。また、塗布量の調整法としては、ガスワイピング法、ロール絞り法、スプレー法などがある。処理浴濃度は、上記塗布量の確保できる適当な濃度であれば良く、また皮膜を形成する方法として、反応型、吸着型、塗布型のいずれでも良い。従って、浴のpH、温度

は上記選択した皮膜の形成方法に応じて決定すれば良い。その他、処理浴の粘度の安定性または皮膜の均質性を向上させるため、各種添加剤や界面活性剤を加えることは有効である。さらに、皮膜形成後の後処理として、必要に応じて水洗ー乾燥すれば良い。水洗時ブラッシングまたは高圧スプレー洗浄などを併用して、めっき層表面に残留した処理液成分やスマッジなどを効果的に除去することは、めっき外観、塗膜性能などを確保するために有効である。

〔実施例〕

次に、本発明の実施例を比較例とともに表1に挙げる。

表 1 実施例

No	製造法	合金主成分濃度 (%)	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	処 理 液				板温 ℃	被覆量 (mg/cm <sup>2</sup> )	塗布法	溶動性 $\mu$	塗膜耐水性 (mm)
				浴成分	濃度 g/l	pH	浴温 ℃					
1	A	Fe (12)	85/85	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.1	8	20	500	50/50	Spray	0.10	1.5
2	A	Fe (5)	85/85	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.1	8	20	490	5/5	Spray	0.18	1.5
3	A	Fe (11)	85/85	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.5	8	15	520	110/110	Spray	0.22	1.5
4	A	Fe (11)	85/85	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	20	580	10/10	Spray	0.21	1.3
5	A	Fe (7)	100/100	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.5	8	20	500	70/70	Spray	0.18	1.2
6	A	Fe (11)	80/80	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	18	200	50/50	Spray	0.20	1.4
7	A	Fe (11)	80/80	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	20	70	850/850	dip	0.25	1.8
8	B	Al (5)	100/100	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	20	420	170/170	Spray	0.18	1.3
9	B	Fe (9)	180/180	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	20	90	850/850	dip	0.28	1.4
10	B	Mg (7)	200/200	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	23	470	40/50	Spray	0.20	1.5
11	A	Fe (11)	80/80	Zn (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.2	8	20	200	50/50	Spray	0.20	1.4
12	A	Fe (18)	80/80	Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	2.0	8	15	70	50/50	dip	0.25	1.6
13	A	Al (5)	85/85	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1.5	8	20	420	170/170	Spray	0.18	1.3
14	A	Fe (9)	70/70	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.5	8	17	90	910/910	dip	0.28	1.4

表 1 比較例

No	製造法	合金主成分濃度 (%)	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	処 理 液				板温 ℃	被覆量 (mg/cm <sup>2</sup> )	塗布法	溶動性 $\mu$	塗膜耐水性 (mm)
				浴成分	濃度 g/l	pH	浴温 ℃					
1	A	Fe (12)	85/85	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.1	8	40	80	50/50	dip	0.85	2.5
2	A	Fe (15)	85/85	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.1	8	40	70	70/70	Spray	0.55	4.0
3	A	Fe (13)	85/85	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.1	8	40	850	70/70	Spray	0.75	4.0
4	A	Fe (11)	85/85	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1.5	8	40	30	50/50	Spray	0.70	3.0
5	B	Al (5)	100/100	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	40	20	170/170	Spray	0.75	3.2
6	B	Fe (9)	180/180	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	40	20	250/250	dip	0.88	5.1
7	B	Mg (7)	200/200	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	40	30	150/150	Spray	0.80	4.8
8	B	Fe (9)	80/80	Ti (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1.0	8	20	20	50/50	Spray	0.35	2.8

特開平4-2758 (4)

注1) 製造法Aとは、熔融亜鉛めっき後、合金化炉で合金化処理した合金化熔融亜鉛めっき鋼板を示す。製造法Bとは、合金亜鉛めっき浴により製造した溶融合金亜鉛めっき鋼板を示す。

注2) 合金主成分濃度とは、熔融系合金亜鉛めっき鋼板において、めっき層成分中Zn以外の主成分を示す。

注3) めっき基板としてNb-Ti-SULC鋼板(板厚0.6mm)を使用した。鋼中成分(%)を表2に示す。

注4) 不活性皮膜の被覆量は、Spray法で塗布時間で、dip法は5秒間浸漬後、ガスワイピング法で調整した。

注5) 摺動性はバウデン型摺動法で評価した。試験装置を第1図に示す。試験条件は加圧荷重(W)を1kgとして、無潤滑での摺動抵抗力(F)を求め摩擦係数 $\mu$ ( $=F/W$ )で評価した。

注6) 塗装耐食性は、カチオン電着塗装20 $\mu$

(U-80)を被覆し、そのうえに浸漬型の化成皮膜(SDS000)を2~3g/m<sup>2</sup>施したものを試験サンプルとした。耐食性の評価は、塩水噴霧試験JIS Z 2371に順次、600hr後のブリストー最大値で行った。

注7) 比較例Bは、処理液塗布後200℃×10秒加熱した。

表 2

C	Si	P	Mn	S	Al	N	Nb	Ti
0.0035%	0.04	0.006	0.12	0.008	0.040	0.004	0.015	0.080

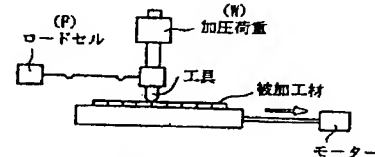
【発明の効果】

かくすることにより、熔融系合金亜鉛めっき鋼板プレス成形時の材料の流入抵抗力を大幅に低減することが可能となり、成形品の破断不良現象を低減し生産性が大幅に改善できる。さらに、塗装後の耐食性についても改善が得られる。

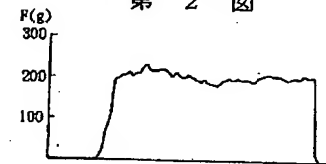
4. 図面の簡単な説明

第1図は摺動抵抗係数測定装置の説明図、第2図は本発明めっき鋼板の摺動抵抗力を示す説明図、第3図は比較例めっき鋼板の摺動抵抗力を示す説明図である。

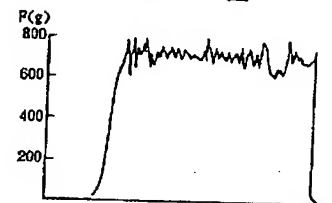
第 1 図



第 2 図



第 3 図



代理人 谷 山 輝 雄  
他 4 名